

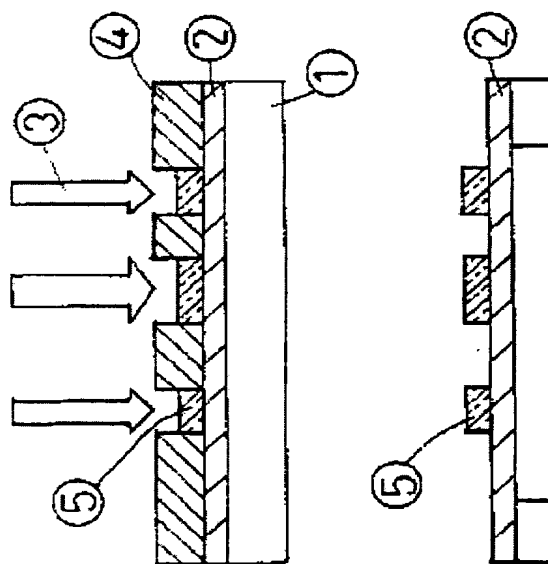
## THIN METALLIC FILM AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP62263973  
**Publication date:** 1987-11-16  
**Inventor:** OMURA KAZUMICHI  
**Applicant:** KAZUMICHI OMURA  
**Classification:**  
- **international:** C23C20/04; H01L21/30  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19860103816 19860508  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP62263973

**PURPOSE:**To simply and easily obtain a thin metallic film in which the metal having excellent dimensional accuracy is made to remain by forming a thin org. metallic film on a substrate, and radiating electric charge particle beams thereto to decompose the org. metal.

**CONSTITUTION:**An SiN film 2 of a holding substrate is formed on an Si wafer 1 and the thin org. metallic film 4 is formed thereon by spin-coating the org. metal thereon. The charge particle beams are radiated thereto in a vacuum at the acceleration voltage necessary for the thickness of the thin film 4, and the thin org. metallic film 4 is changed to the thin metallic film 4 down to the boundary with the SiN film 2. The thin org. metallic film 4 in the non- radiated part is then dissolved away by a solvent. The thin metallic film 5 formed with the fine wire pattern of the metal is thereby obtd. The above- mentioned metal is preferably Au or Pt and the charge particles are preferably ions. This method is adequate for a field such as X-ray lithography for forming the fine pattern.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-263973

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月16日

C 23 C 20/04  
H 01 L 21/307128-4K  
Z-7376-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属薄膜とその製造方法

⑮ 特 願 昭61-103816

⑯ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑰ 発 明 者 大 村 八 通 相模原市南台5丁目7-4

⑱ 出 願 人 大 村 八 通 相模原市南台5丁目7-4

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

金属薄膜とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (I) 基板上に形成せる有機金属薄膜に加速せる荷電粒子ビームを照射し該有機金属を分解せしめ、金属を残留せしめた金属薄膜とその製造方法。
- (II) 金属をAuあるいはPtとする第(I)項記載の金属薄膜とその製造方法。
- (III) 荷電粒子をイオンとする第(I)項記載の金属薄膜とその製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

この発明は、特に微細なパターンを形成するためのX線リソグラフィ等の分野に適合し、高精度に製作されたX線マスクとその製作および修正方法に関する。

(従来の技術)

半導体素子が微細化されるにつれその製造プロ

セスには光リソグラフィに代わってX線リソグラフィが用いられる可能性が高まっている。微細化が用いる光の波長程度で限定されるため、可視光に比し波長が数百分の一の軟X線が注目されるわけである。このような波長領域ではレンズが使用出来ない。光リソグラフィでは半導体上パターンの5倍又は10倍のパターンを有するマスクを用い、これをレンズを用いて縮小することが出来るためマスクパターンの精度は緩やかでも良い。しかし軟X線リソグラフィでは上記の理由で5倍、10倍マスクが使用出来ず、1:1等倍マスクを使用する。従って等倍マスクパターンは最小線幅の数百分の一の精度が要求される。

ところで軟X線リソグラフィで用いられるマスクの一般的構造と製造法は次のようなものである。シリコンウエハの表面に低原子番号の元素から成る無機薄膜を被着形成する。これは後述のX線吸収体のマスクパターンを保持する基板となるもので、CVD法によるBN、SiN、SiO<sub>2</sub>等である。無機膜の代わりにポリイミド膜やこれら

の多層膜も用いられる。次にX線吸収体のパターンをこの保持薄膜上に形成する。吸収体には原子番号が大きく、化学的に安定な材料としてAu, Pt, W, Ta等が用いられる。就中Auは最も広く用いられている。これら吸収体パターンは二種類の方法で製作されている。第一の方法では保持薄膜上にAuとの付着を良くするためCr又はTi等を50-100Å蒸着、その上にメッキ用下地としてAuを50-100Å蒸着する。レジストを塗布、電子ビーム露光によりレジストを微細加工し、前記Au薄膜までの開孔を形成する。次にこのAu薄膜を陰極としてAuのメッキを行う。Auは上記レジストの開孔のみにメッキされる。0.5μm前後の厚さにメッキ層を成長した後、レジストを除去、レジスト下の薄いAu/(Cr, Ti)膜を希王水等で除去する。最終的には保持薄膜下のSiウエハを中心部のみ裏面よりエッチし、保持薄膜のみとする。これにより、可視光と軟X線に透明な薄膜上に形成したAuパターンを持つX線マスクが得られる。次に第二の

パターン形成法では、上記の保持薄膜上に、Au, Pt, Ta, W等を吸収体に必要な厚さに一面に堆積した後、エッチングにより吸収体パターンを形成するものである。吸収体がAuの場合では、先づ50-100ÅのCr又はTi膜を蒸着、この上にAuを0.5μm程度堆積する。次にTaを0.1-0.2μm厚さに電子ビーム蒸着する。レジストを塗布、電子ビーム露光でパターンを形成した後、このレジストをマスクとしてCBF<sub>3</sub>等のガスによるRIEでTaをエッチし、Taにパターンを形成、次いでTaをマスクとしてArイオンエッチングによりAuにパターンを形成する。其の後、中心パターン部のSiを裏面よりエッチしてマスクが完成する。

このようにして作られたX線マスクの吸収体では全面積に亘って完全でなく、欠陥が存在する。例えばメッキ法によるAuパターンの場合、レジスト開孔が一部で大きすぎたり余分なピンホールがあるとAu寸法が大きくなり又は不必要なAuが付着する。このような欠陥に対しては集束イオ

- 3 -

ンビームのスパッタリング機能を利用して余分な吸収パターンを除去出来る。反対に、パターンの欠落部分を修正する場合は簡単でない。同じく集束イオンビームを用い、高真空のイオンビーム室と試料室を分離し、イオンビーム通過のための小孔を設けてイオンビームを試料室に導入する。試料室にはTa堆積用にはTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>、W堆積にはWF<sub>6</sub>の減圧ガスを流し、堆積させるべき箇所にはビームを整合させ、照射すると、ガス分子が吸着しイオンにより分解してTa, Wが堆積して行く。しかしこのような方法では小孔といえども高真空室側へ使用ガスの流入がある。又、化学的に安定なAuやPtによる修正では常温で気体の分子化合物がないことから不可能である。

(発明が解決しようとする問題点)

以上を整理すると、従来法によるX線マスクとその製造法においては、近接効果等で微細加工に問題のある電子ビーム露光によるレジストプロセスをメッキ法又はRIEと組合せる複雑なものであり、吸収パターンの欠落欠陥修正に対しては、

- 4 -

Au, Ptの直接堆積方法が存在しなかったということが出来る。本発明の目的は、マスク製作においては上記の組合せを必要とすることなく直接吸収体パターンが得られ、又、吸収体欠落欠陥部に直接Au, Pt等を堆積出来る方法により、高精度のX線マスク等を提供することである。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

本発明においては、bright goldと称される、テルベン類と硫黄の誘導体と金(又は白金)塩の化合物(以下有機金又は有機白金と略称)の薄膜を基板上に形成し、真空中でイオンビーム照射により分解、非金属成分を蒸発せしめ、金(又は白金)のみを残置し、未照射薄膜を除去することにより基板上に金(又は白金)膜を形成する。平行イオンビームを、マスクを通過せしめて断面をパターン化して照射するか、又はいわゆる液体金属イオン源から得られる集束イオンビームを用いて描画照射することにより金等の微細パターンが得られる。X線マスク吸収体の欠落欠陥

- 5 -

- 6 -

修正においては上記有機金薄膜をX線マスクに塗布した後、欠落部分のみを集束イオンビームで照射、金等を析出せしめて修復し、後に余分な薄膜を溶解除去する。

#### (作用)

テルペン類と硫黄の誘導体と金(又は白金)塩の化合物すなわちbright goldはセラミックス等に塗布して薄膜状とし700-800°Cで加熱することにより金(白金)以外の軽元素が蒸発し、金(白金)の薄膜が残留することが知られているがこの有機金(白金)薄膜を真空中でイオンビーム照射することによっても同様の効果があることを見出した。イオンビームはその加速電圧により薄膜中への到達距離が決まるため、薄膜厚さに必要な加速電圧で照射することにより、基板との界面まで有機薄膜を金(白金)薄膜に変化させ、非照射部有機薄膜を溶剤で除去する際にも金属膜を残置せしめ得る。

#### (実施例)

(1) 2インチ径のSiウエハ上に1μm厚の

低引張応力を有するSiN膜を形成、この上に溶剤で希釈したbright goldを、リソグラフィに用いるレジストのように回転塗布し、乾燥する。乾燥を促進するため80°C、20分程度、窒素ガス中に保っても良い。約0.5μm厚の均一な有機金薄膜が得られた。これを集束イオンビーム装置に入れ、 $1 \times 10^{-5}$  Paの真空中で、Ga<sup>++</sup>イオンビームを180kVの加速電圧で照射した。ビーム径は0.5μm、ビーム電流は $8 \times 10^{-10}$  Aであった。線ドーズは $1.5 \times 10^{16}$  ions/cmになるようビームを走査した。トルエンやトリクロルエチレン等の溶剤で未照射有機薄膜を溶解除去した結果、SiN上に巾0.5μm、高さ0.27μmの金の細線パターンが形成されたことが分った。Siウエハの中心を20mm直径の円状に裏面よりエッチングで取り去り、X線マスクとし、この金パターン側を、他のSiウエハに塗布したレジストと20μm齟し、パターン側より軟X線を照射、レジストを露光、現像した結果、0.5μmの巾のレジストパター

- 7 -

ンが得られた。細線パターン、大面積パターン共に、電子ビーム露光時の近接効果はなかった。

(2) 同じくSiウエハ上のSiN膜上にメッキ法で形成した金のマスクパターンを電子ビームにより検査した所、メッキ液中のゴミによると考えられる線状部の欠落があった。0.4μm厚、0.5μm巾の金線が1.5μm長さに亘り欠損していた。有機金薄膜を0.75μmマスク上に塗布、検査時のデータを基に、集束イオンビームを欠陥部分に照射した。B<sup>++</sup>ビームを150kVの加速電圧、 $8 \times 10^{-10}$  Aの電流で照射した。ビーム径は0.25μm、ドーズは $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>であった。有機膜除去後の検査では欠陥部分は完全に金線で埋められていた。

(3) 同じくSiウエハ上にBN膜、有機ポリイミド膜の複合膜上に有機白金薄膜を0.8μm、回転塗布した。平行He<sup>+</sup>ビームを、Si薄膜に形成したイオンビーム用チャネリングマスクを通して有機白金膜にパターン照射した。加速電圧は70kVおよび150kVとし、各加速電圧で

- 8 -

$2 \times 10^{16}$  /cm<sup>2</sup> のHe<sup>+</sup>を照射した。溶剤で未照射部分を溶解除去し、約0.45μm厚のPtパターンを得た。

#### [発明の効果]

以上のようにこの発明は、電子ビーム露光によるレジストプロセスを要しない簡便にして優れた寸法精度を有するX線マスクの製法であり、又、X線マスクの欠落欠陥を修正する優れた方法と言い得る。

イオンビーム照射箇所で金(又は白金)中に若干の有機膜構成物質を含有する場合があるが、非照射部を取除いた後、700-800°C等の熱処理をしても良い。Au、Pt等はSiN、SiO<sub>2</sub>との付着力が弱いので有機金(白金)膜を塗布する前にメッキ法等でよく行われるようにCr又はTiとAu(Pt)を夫々40-100Å蒸着し、本発明により金(白金)パターン形成後、わずかなエッチング工程で不要部分のこの金属薄膜を除去すれば良い。本文ではX線マスクの吸収体パターン形成につき説明したが、金、白金は金属中

- 9 -

- 10 -

でも良導電体であり、本発明により微小配線を形成することが出来る。更に、例えば金は他の元素と共晶合金を容易に作るため接着材料としても用いられるので接着用金薄膜の形成に本発明を利用することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図aは本発明によるX線マスク製作を示す図、bはX線マスクの構成図、第2図aは本発明によるX線マスクの欠落欠陥修正を示す図、bは同じく従来法を示す図である。

1…シリコンウエハ。2…保持基板SiN。

3…集束イオンビーム。

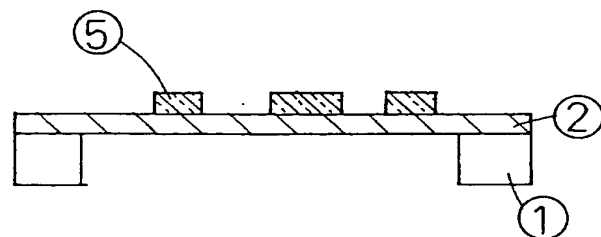
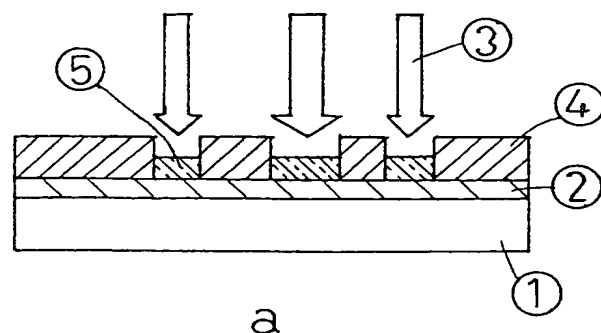
4…有機金(白金)薄膜。

5…イオンビーム照射分解の金(白金)薄膜。

6…金(白金)薄膜。7…高真空側。

8…小孔。9…WF<sub>6</sub>等の低圧ガス。

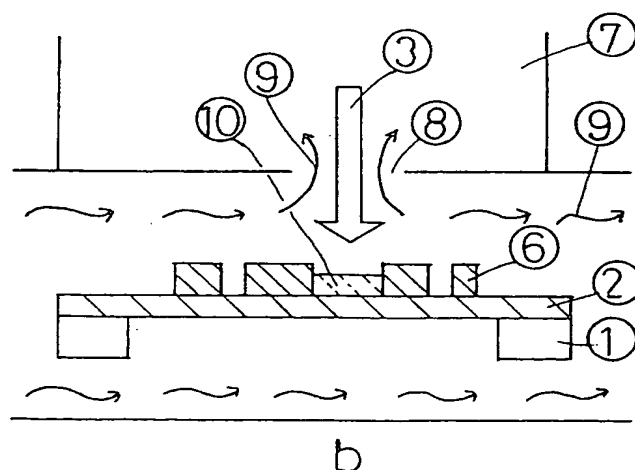
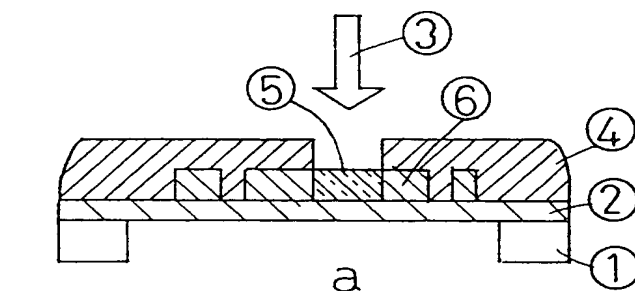
10…イオンビーム照射分解のTa(W)薄膜。



第 1 図

大 村 八 通

- 11 -



第 2 図